

JP  
7116

特 許 庁

特 許 公 報

特 許 出 願 公 告

昭44-2111

公 告 昭 44. 1. 29

(全 5 頁)

25 H 611  
(25 H 05)  
(26 D 6)  
(42 D 12)  
(26 D 9)

芳香族ポリエステル組成物

特 願 昭 40-49410  
出 願 日 昭 40. 8. 14  
発 明 者 小谷伸太  
松山市大字南吉田 2751  
同 坂東靖人  
松山市大字南吉田 2901  
出 願 人 帝人株式会社  
大阪市北区梅田 1  
代 表 者 大屋晋三  
代 理 人 弁理士 保高春一

発明の詳細な説明

本発明はテレフタル酸を主たる酸成分としエチレングリコールを主たるグリコール成分とする芳香族ポリエステル組成物、特に熱安定性及び白色度の優れた芳香族ポリエステル組成物を提供するものである。

従来、芳香族ポリエステル類は業界の公知の方法で触媒の存在下に酸成分とグリコール成分とを直接エステル化反応或はエステル交換反応せしめ、得られた単量体（ポリエチレンテレフタレート製造に際してはビスー（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）テレフタレート）及びその低重合体を加熱溶融状態、減圧下で重縮合反応を進める事により製造される。

かかるポリエステルの溶融重縮合反応中、或は得られたポリエステルを加工工程で溶融する際、熱分解が起り、着色物質を生じ最終製品が劣化するので、この対策のために一般に安定剤が添加されている。ポリエステルにこの様な目的でこれまでに用いられてきた安定剤は主としてリン化合物であり、特にリン酸がすぐれていることは公知の事実である。

しかし乍ら、リン酸はこのまま反応混合物中添加した場合には、装置を腐蝕したり、好ましくならぬ副反応を惹起し、ポリマーの品質を損つたり、酸化チタン、顔料等共存物の分散を損う等種々のトラブルが生ずるので好ましくない。従つてリン酸をアルキルエステルに変えて使用することが提案されたが、リン酸アルキルエステルはそれ自体の熱安定性が低く、又一般に沸点が低いため、ポ

リエステルの製造中あるいは加工中の高温及び／又は高真空条件下では分解もしくは逃散が避けられないという重大な欠点を有する。

特に、工業生産の場合、その製造条件の微妙な差異にもとづく分解度、逃散度の変動のため、生成ポリエステルの品質の変動を惹起するので好ましくない。又リン酸のアリルエステルを使用することが提案されたが、副生するフェノール類が回収グリコール中に蓄積したり、回収グリコールの品質を損うので好ましくない。又沸点はアルキルエステルに比べればかなり高いが未だ充分ではない。

これらの欠陥のためにアリルエステルを用いても前記問題点を充分解決することは出来なかつた。

そこで、本発明者らは所望のポリエステルの安定剤としての機能を有し、熱的に安定で高沸点且つ安定剤より発生する副生物がグリコール回収の際に支障とならない様なリン化合物について種々研究を行つた結果、かかるリン化合物として有機ポリホスホネートを用いると得られるポリエステルの熱安定性及び白度が向上し工業的な生産の場合、分解、逃散等が少いたため生成ポリエステル及びこれから作られる繊維、フィルム等の製品品質の均一性は向上し、又ポリエステル合成時に副生するグリコールの回収も円滑に行い得ることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明はテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とする芳香族ポリエステルと重合度8以上の有機ポリホスホネートとから成る芳香族ポリエステル組成物に関するものである。

本発明組成物を構成するテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とする芳香族ポリエステルとはポリエチレンテレフタレートを主たる対象とするが、この酸成分の50モル%以下をイソフタル酸、 $\beta$ -オキシエトキシ安息香酸、 $p$ -オキシ安息香酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ナフタリンジカルボン酸、セバシン酸、アジピン酸などの二官能性酸で、またジオキシ成分の一部をトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2, 2, 4,

4-テトラメチルシクロブタンジオール(1.3)、1, 4-ビスオキシエトキンベンゼン、ビスフェノールAのような脂肪族、脂環族若しくは芳香族、のジオキシ成分で置き換えたポリエステルをいう。

又、ベンゾイル安息香酸、メトキシポリエチレングリコールなどの一官能性化合物をこれらのポリエステル末端の一部に結合させた或はペンタエリスリトール、トリメシ酸などの少割合を実質的に線状である程度に共重合させたポリエステルであつてもよい。

本発明組成物を構成する有機ポリホスホネートは主鎖中にリンを含有する第1級ホスホン酸と多価アルコール及び／又は多価フェノールとの縮重合体であり、使用する前記ポリエステルの組成、反応及び／又は加工条件等に応じて適宜選択をすることが好ましい。

かかる有機ポリホスホネートは線状構造のもの架橋構造のものいずれでも良く、又公知のいずれの方法により合成したものであつても良い。又その分子量は適用系の温度、真空度等の条件に応じて異なるが、これらの条件での安定性、不揮発性等が満足される程度に高分子量でなければならない。重合度8以上のものが適当である。

該有機ポリホスホネートとして、例えばポリ(p-フェニレンメタンホスホネート)、ポリ(p-フェニレンエタンホスホネート)、ポリ(p-フェニレン-n-プロパンホスホネート)、ポリ(p-キシリレンメタンホスホネート)、ポリ(p-キシリレンエタンホスホネート)、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメチレンメタンホスホネート)、ポリ(エチレンベンゼンホスホネート)、ポリ(n-プロピレンベンゼンホスホネート)、ポリ(ネオペンチレンベンゼンホスホネート)、ポリ(p-フェニレンベンゼンホスホネート)、ポリ(エチレンフェニルメタンホスホネート)、ポリ(ネオペンチレンフェニルメタンホスホネート)、ポリ(p-フェニレンベンゼンホスホネート)、ポリ(エチレンフェニルメタンホスホネート)、ポリ(ネオペンチレンフェニルメタンホスホネート)、ポリ(グリセリンフェニルメタンホスホネート)をあげることができる。

これらの有機ポリホスホネートはこれまでに公知の方法によりジアルキルホスホネートとグリコールとのエステル交換反応或はホスホニルジクロライドと多価アルコール及び／又は多価フェノールのアルコラート及び／又はフェノラートとの反応等により容易に製造される。

本発明組成物を構成する該有機ポリホスホネートの使用量は有機ポリホスホネート中に含まれるリン原子の重量に換算してポリエステルに対し0.0001~0.1重量%までであり好ましくは0.005~0.05重量%までである。

使用量が0.0001重量%より少い時は、その効果が充分ではなく、又0.1重量%より多くても実質的により以上の効果は得られない。

本発明組成物を調整するに当り、有機ポリホスホネートは前記ポリエステルの合成反応工程又は反応終了後の熔融物中に或はポリエステルの溶融成型工程において添加されるが、いずれの場合も一般に行われている公知の方法で添加混合することができる。

本発明組成物はポリエステルの合成条件、或は加工条件下における有機ポリホスホネート自体の熱安定性、耐揮発性が良好であり、使用する芳香族ポリエステルの種類に応じて合目的に有機ポリホスホネートの構造を選ぶことにより、安定剤自体から発生する分解物等がポリエステル類製造時の副生グリコール回収の障害にならない様にする事が可能である。

更にこれから得られる繊維等と成型製品の品質及び品質の均斉度が著しく向上する。

次に実施例を挙げ本発明を具体的に説明する。

実施例中、ポリエステルの色調はポリマーをプレート或はチップの形状でハンター色差計型式のCM-20型色差計(日本カラーマシ株式会社製作)により測定した。

本測定器を用いてポリエステルの色調がL、a、b値により表示される。色調の良好性を示す尺度としては、白色度を示すL値と黄色度を示すb値との差(L-b)を用いた。

即ち、(L-b)値が高い程試料の色調は明るく良好である。又、ポリエステルの熱安定性の度合は乾燥試料を毛細管中に挿入し、残存空気を真空ポンプにより引き出して後、水銀でシールし、これを290℃のソルトバス中に浸漬し分解ガス発生までの誘導期を測定する。安定剤として加えたリン化合物の逃散度は生成ポリエステル中のリン含量と重縮合過程で副生するグリコール中のリン含量をアナリチカルケミストリー30巻1146~1148頁記載の方法に従いリンモリブデン青発色による分光光度分析によつて定量し、ポリエステル中に残存し得なかつた逃散リンの量を求め投入したリン化合物中のリンに対する重量%で表示した。

ポリエステルは極限粘度はオルトクロロフェノールを溶媒として35℃にて測定した値である。又、実施例中、部とあるのは特にことわらない限りすべての重量部を意味する。

### 実施例 1

(A) ポリ(エチレンベンゼンホスホネート)の合成

ジ-β-クロロエチルベンゼンホスホネート50部を減圧下に温度80~130℃、反応時間16時間にて理論量のエチレンジクロライドを溜出せしめ、リン含有量16.1%の室温で粘稠な液状の反応生成物(重合度11)を得た。

(B) ポリエステル組成物の製造

ジメチルテレフタレート110部、エチレングリコール76部、酢酸カルシウム0.07部、三酸化アンチモン0.04部を精溜塔及び攪拌機を備えた反応器に仕込み、温度150~230℃、反応時間4時間にてエステル交換反応を行つた。

理論量のメタノール溜出後得られたビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの主成分と

する中間体に(A)で得たポリ(エチレンベンゼンホスホネート)0.10部及びエチレングリコール2.28部及び酸化チタン0.57部を分散させたスラリー2.85部を添加して十分に攪拌を施し、これら添加物を中間体の中に混入せしめる。次いで反応温度を250℃より285℃に次第に上昇しつつ系の真空度を徐々に高めて最終的には1mmHg以下に保ち、過剰のエチレングリコールを溜出させて2時間重縮合反応を行い、生成した溶融ポリマーをプレート状に成型後急冷固化せしめた。

この様にして得られたポリエチレンテレフタレートの極限粘度は0.65であつた。

比較用サンプルとして中間体にポリ(エチレンベンゼンホスホネート)を添加せず、その他の操作は前記と全く同様に行い極限粘度0.65のポリエチレンテレフタレートを得た。これら二種のポリエチレンテレフタレートについて無定形ポリマーの色調、熱安定性及びリン安定剤の逃散度の測定結果を表-1に示す。

表-1

	ポリマー色相 (L-b)	熱安定性 (分)	安定剤逃散度 0(%)
ポリ(エチレンベンゼンホスホネート)を添加した場合	81.6	108	1.65
ポリ(エチレンベンゼンホスホネート)を添加しない場合	73.5	74	—

上表に於てポリ(エチレンベンゼンホスホネート)を添加したものは添加しないものに比べ十分に良好な色相と熱安定性を有することが明らかである。

### 実施例 2

(A) ポリ(エチレンフェニルメタンホスホネート)の合成

ジメチルフェニルメタンホスホネート100部、エチレングリコール62部とを精溜管付3つ口フラスコに仕込み、温度100~150℃、反応時間8時間でエステル交換反応を行い理論量のメタノールが溜出したら系を減圧にし反応温度170℃に高めてエチレングリコールを溜出せしめる。

8時間反応を行つたのち、わずかに着色した非常に粘稠な液状でリン含量15.12%の室温で粘稠な液状のポリ(エチレンフェニルメタンホスホネート)(重合度9)を得た。

(B) ポリエステル組成物の製造

ジメチルテレフタレート50,000部、エチレングリコール34,000部及び酢酸セリウム23部を精溜塔及び攪拌機を備えた反応器に仕込み、温度150~230℃、反応時間5時間でエステル交換反応を行つた。

理論量のメタノール溜出後、得られた中間体に(A)で得られたポリ(エチレンフェニルメタンホスホネート)20部及びエチレングリコール1,000部に酸化チタン250部を分散させたスラリー1250部を添加して重縮合反応器に送り、温度250~280℃で真空度を徐々に高め、1mmHg以下の状態で重縮合反応を行い、4~5時間かかつて反応混合物の攪拌電力が所定の値に達した時点で反応終了とし、ポリマーをプレート状に押し出した後チップ状に切断する。

この様にして得られたポリエチレンテレフタレートの極限粘度は0.653でその色調は74で良好であり又得られたチップ中に残存し得

ずに逃散したリン化合物は添加したリン化合物に対しわずか2.0%であつた。

### 実施例 3

テレフタル酸23,000部、イソフタル酸3,000部、エチレングリコール17,000部、酢酸マンガン20部及び三酸化アンチモン10部を精溜塔及び攪拌機を備えたオートクレーブ中に仕込み、反応器を窒素置換したのち加熱を行い、圧力2kg/cm<sup>2</sup>、温度220~235℃、反応時間4時間で理論量の水を溜出せしめ、ビスー(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートとイソフタレートとを主成分とする混合物からなる反応中間体を得る。

溶融状態の前記中間体にリン含有量12.98%、軟化点80℃のポリ(p-フェニレンベンゼンホスホネート)(重合度16)の樹脂状物20部及びエチレングリコール600部に酸化チタン150部を分散させたスラリー750部を添加し、充分に攪拌を施し、これら添加物を中間体に混入せしめ、実施例1と同様にして重縮合反応を行つた。反応時間5時間で反応混合物の攪拌所要電力が所定の値に達する。この時点で攪拌機をとめて系内を窒素で置換し、溶融ポリマーをスリットを通してリボン状に押し出し、後チップ状に切断する。

得られたポリマーの極限粘度は0.67であつた。

比較のために中間体にポリ(p-フェニレンベンゼンホスホネート)を加えない以外は、全く同様な方法により、反応時間4.8時間で極限粘度0.66のポリマーを得た。

これら二種類のポリエステルについて無定形チップの色調、熱安定性及びリン安定剤逃散度の測定結果を表-2に示す。

表-2

	ポリマー 色相 (L-b)	熱安定性 (分)	安定剤 逃散度 (%)
ポリ(p-フェニレンベンゼンホスホネート)を添加した場合	70.6	110	2.81
ポリ(p-フェニレンベンゼンホスホネート)を添加しない場合	65.1	52	—

### 実施例 4

ジメチルテレフタレート110部、エチレングリコール76部、分子量約1640のメトキシポ

リエチレングリコール9.3部、酢酸マンガン0.06部及び三酸化アンチモン0.04部を反応器中に仕込み、反応温度150~230℃、反応時間3.4時間で理論量のメタノールを溜出せしめてビスー(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートを主成分とする反応中間体を得る。

溶融状態の前記反応中間体にリン含有量16.08%、軟化点60℃のポリ(p-フェニレンエタンホスホネート)(重合度13)樹脂状物0.10部と酸化チタン0.57部をエチレングリコール2.28部に分散したスラリーを2.85部添加した後、反応温度250~280℃にて系の真空度を徐々に高め最終的には1mmHg以下に保ち2時間重縮合反応を行い極限粘度0.47のコポリエステルを得た。

このものの色相は無定形プレート状にして測定した時(L-b)値で78.2で良好であつた。

熱分解の誘導期は88分、安定剤の逃散度は2.42%であつた。

### 実施例 5

ジメチルテレフタレート1,600部、エチレングリコール1,070部、酢酸カルシウム1.0部、三酸化アンチモン0.7部及び炭酸コバルト0.06部を攪拌機、精溜塔付反応器に仕込み、温度範囲150℃~230℃、反応時間6時間にて理論量のメタノールを溜出させエステル交換反応を行い、ビスー(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートを主成分とする反応中間体を得る。

溶融状態の前記反応中間体にリン含有量15.6%の室温で粘稠な液状のポリ(エチレンフェニルメタンホスホネート)(重合度8)1.54部と酸化チタン8部をエチレングリコール32部に分散したスラリー40部を添加混合した後、重縮合反応器に送り、温度範囲250~285℃にて系の真空度を徐々に高め最終的には1mmHg以下に保ち重縮合反応を行う。

反応開始後約6時間で反応混合物の攪拌所要電力が所定の値に達する。この時点で反応を終え溶融ポリマーをリボン状に押し出し急冷しチップ状に切断する。全く同様の方法によりポリエステルを30バッチ重合した。

比較のために溶融状態にあるエステル交換反応生成物に加える安定剤としてそれぞれジエチルエタンホスホネートを1.31部、ジフェニルメタンホスホネート1.92部、トリフェニルホスフエート2.53部を用いる他は全く同様の方法によりポリエステルをそれぞれ30バッチづつ重合

した。

実際の重合は全く同一の形式の反応器6基をラシタムに併行使用することにより行つた。この様

にして得られた各種ポリエステルについて無定形チップの色調及びリン安定剤逃散度の測定結果を表3に示す。

表-3

	色 相, (L-b)		リン逃散度(%)	
	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
ポリ (エチレンフエニルメタン ホスホネート)	73.6	0.4	5.01	0.10
ジエチルエタンホスホネート	69.3	2.8	18.96	3.01
ジフエニルメタンホスホネート	70.8	2.0	11.78	1.26
トリフエニルホスフエート	68.4	1.8	12.86	1.12

上記表-3より明らかな様に本発明による有機ポリホスホネートを添加したポリエステルの色相は安定剤にジエチルエタンホスホネート、ジフエニルメタンホスホネート或はトリフエニルホスフエートを用いて得られた比較例のポリエステルの色相より優れており、しかも均一性が高い事が明らかである。

又、副生エチレングリコールを蒸溜回収する際の回収率を安定剤を全く用いないで重合を実施した際に副生するエチレングリコールの回収量に対する%で表わすと、ジフエニルメタンホスホネートを用いた場合回収率89.1%、トリフエニルホスホネートの場合88.7%であるのに対しポリ (エチレンフエニルメタンホスホネート) を用いた場合には98.3%であつた。

#### 実施例 6

ジメチルテレフタレート1,600部、エチレングリコール1,070部及び酢酸セリウム0.7部を精溜塔及び攪拌機を備えた反応器に仕込み、温度範囲150~230℃、反応時間5時間でエステル交換反応を行つた。

理論量のメタノールを溜出させて、得られたビスー (β-ヒドロキシエチル) テレフタレートの主成分とする反応中間体に、エチレングリコール32部に酸化チタン8部を分散させたスラリー40部を添加混合した後、重縮合反応器に送り温度範囲250~280℃にて系の真空度を徐々に高め最高到達真空度0.3mmHgで重縮合反応を行

う。

反応開始後6.3時間で反応混合物の攪拌所要電力が所定値に達する。この時点で反応をやめて得られた熔融ポリマーに軟化点80℃のポリ (p-フエニレンベンゼンホスホネート) 0.5部を添加し、10分間の攪拌を施した後、該熔融ポリマーをリボン状に押し出し急冷しチップ状に切断する。

チップ状極限粘度は0.62であつた。

次にこの様にして得られたチップ1,000部を160℃、4時間窒素気流中で乾燥した後、常法に従い繊維を作つた。

このものの色調は、(L-b) 値で89であつた。

比較のため、ポリ (p-フエニレンベンゼンホスホネート) を用いない以外は全く同様な方法により得られた繊維の色調 (L-b) は84であつた。

#### 特許請求の範囲

1 テレフタル酸を主たる酸成分としエチレングリコールを主たるグリコール成分とする芳香族ポリエステルと重合度8以上の有機ポリホスホネートとから成る芳香族ポリエステル組成物。

#### 引用文献

特 公 昭41-4600